L4 ANSWER 12 OF 18 HCAPLUS COPYRIGHT 2001 ACS

AN 1995:658185 HCAPLUS Full-text

DN 123:114124

TI Thermoplastic resin compositions with good transparency, heat-resistance, impact strength, and melt flowability

IN Isawa, Kenichi; Itoi, Hideyuki

PA Ge Plastics Japan Ltd, Japan

SO Japan Kokai Tokkyo Koho, 6 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

IC ICM C08L067-00

ICS C08L069-00

CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)

FAN.CNT 1

PATENT NO. KIND DATE APPLICATION NO. DATE

PI JP 07102154 A2 19950418 JP 1993-272924 19931006
GI

Title compns., useful for optical materials, etc., comprise (A) 1-99 parts aromatic polyester carbonates containing residues of aromatic dicarboxylic acids, aromatic dihydroxy compds., and carbonate and (B) 1-99 parts copolycarbonates of repeating units I and 2-90 mol% II (R4-R5 = halo, hydrocarbyl; B = CR1R2, O, S, SO, SO2; R1-R2 = H, hydrocarbyl, C:R3; R3 = divalent hydrocarbyl; R6 = C1-10 hydrocarbyl, halo, halo-containing groups; p, q, n = 0-4 integers). Thus, 80 parts polyester carbonate (comprising residues of isophthalic acid and terephthalic acid at 93:7, bisphenol A and carbonate, 80% ester and 20% carbonate) and 20 parts copolycarbonate (prepared from bisphenol A 0.22, resorcin 0.22 and di-Ph carbonate 0.44 k-mol) were melt kneaded, pelletized, and injection molded to give test pieces showing notched Izod impact strength 80 kg-cm/cm and melt index 3 g/10-min.

ST thermoplastic resin blend transparency; impact resistant thermoplastic resin blend; melt flowability thermoplastic resin blend; optical material thermoplastic resin blend

IT Heat-resistant materials
 Impact-resistant materials

RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses) (thermoplastic blends of aromatic polyester-polycarbonates and resorcin-derived polycarbonates)

IT Polycarbonates, properties

RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses)

(polyester-, aromatic; thermoplastic blends of aromatic polyesterpolycarbonates and resorcin-derived polycarbonates)

IT 31133-80-9, Bisphenol A-carbonic acid-isophthalic acid-terephthalic acid copolymer

RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses) (thermoplastic blends of aromatic polyester-polycarbonates and resorcin-derived polycarbonates)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-102154

(43)公開日 平成7年(1995)4月18日

(51) Int.Cl.6

識別記号

庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

C08L 67/00 69/00 LPE LPR

以**附**权小面仍

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全 6 頁)

(21)出顧番号

特願平5-272924

(22)出顧日

平成5年(1993)10月6日

(71)出願人 390000103

日本ジーイープラスチックス株式会社 東京都中央区日本橋浜町2丁目35番4号

(72)発明者 石和 健一

栃木県真岡市鬼怒ケ丘2-2 日本ジーイ

ープラスチックス株式会社内

(72)発明者 糸井 秀行

栃木県真岡市鬼怒ケ丘2-2 日本ジーイ

ープラスチックス株式会社内

(74)代理人 弁理士 松井 光夫

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】透明性、耐熱性、耐衝撃性および流動性がバランス良く優れた熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【構成】(A) 芳香族ジカルボン酸残基、芳香族ジヒドロキシ化合物残基および炭酸残基を含む芳香族ボリエステルカーボネート 99~1重量部、ならびに(B)次式(化1)および(化2)で示される構造単位を有し、かつ前記(化2)の構造単位の量は(化1)および(化

2)の構造単位の合計量の2~90モル%を占めるとこ*

* ろの共重合ポリカーボネート 1~99重量部を含む熱可 塑性樹脂組成物。

【化1】

$$\begin{bmatrix} (R^4)_p & (R^5)_q \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

【化2】

素基である]、-O-、-S-、-SO-または-SO、-であり、R° は炭素数 $1\sim10$ の炭化水素基もしくはそのハロゲン化物またはハロゲン原子であり、p、q およびn はそれぞれ独立して $0\sim4$ の整数である)

* および次式(化2):

【化2】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 芳香族ジカルボン酸残基、芳香族 ジヒドロキシ化合物残基および炭酸残基を含む芳香族ポ リエステルカーボネート 99~1 重量部、ならびに

1

(B)次式(化1):

【化1】

(上記式中、R'およびR'はそれぞれ独立して、ハロ ゲン原子または一価の炭化水素基であり、Bは-(R1 -) C (-R') - 「ここで、R' およびR'はそれ ぞれ独立して水素原子または1価の炭化水素基であ る]、-C(=R³)- [CCでR³は2価の炭化水 素基である〕、一〇一、一S一、一S〇一または一S〇 、-であり、R6 は炭素数1~10の炭化水素基もしく はそのハロゲン化物またはハロゲン原子であり、p、q およびnはそれぞれ独立して0~4の整数である)で示 される構造単位を有し、かつ前記(化2)の構造単位の 量は(化1)および(化2)の構造単位の合計量の2~ 90 モル%を占めるところの共重合ポリカーボネート 1~99重量部を含む熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、芳香族ポリエステルカ ーボネートおよび、レゾルシンまたはその誘導体残基を 有する共重合ポリカーボネートを含む熱可塑性樹脂組成 物に関する。

[0002]

【従来の技術】芳香族ポリエステルカーボネートは、透 明性、耐熱性および耐衝撃性に優れていることから、ガ ラスの代替材料、例えばレンズ、ブリズム等の光学用途 をはじめとして種々の分野で使用されている。しかし、 芳香族ポリエステルカーボネートは流動性が劣るので、 成形性が悪いという欠点を有する。一方、レゾルシンま たはその誘導体残基を有する共重合ポリカーボネート は、芳香族ポリエステルカーボネートと同様に透明性お よび耐衝撃性に優れ、かつ流動性が良好である。

%[0003]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このレ ゾルシンまたはその誘導体残基を有する共重合ポリカー 20 ボネートは芳香族ポリエステルカーボネートに比べて耐 熱性が低いという欠点を有する。

【0004】そこで本発明は、透明性、耐熱性、耐衝撃 性および流動性がバランス良く優れた熱可塑性樹脂組成 物を提供することを目的とする。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、芳香族ポ リエステルカーボネートに、レゾルシンまたはその誘導 体残基を含む特定の構造を有する共重合ポリカーボネー トを配合することにより、上記の目的が達成されること 30 を見出し、本発明を完成した。

【0006】すなわち本発明の熱可塑性樹脂組成物は、 (A) 芳香族ジカルボン酸残基、芳香族ジヒドロキシ化 合物残基および炭酸残基を含む芳香族ポリエステルカー ボネート 99~1重量部、ならびに(B)次式(化

[0007]

【化3】

3):

$$\begin{array}{c|c}
 & (R^4)_p & (R^5)_q \\
\hline
 & O - C \\
\hline
 & O \\
\end{array}$$

および次式(化4):

[0008]

【化4】

Copied from 10468575 on 01/24/2006

3

(上記式中、 R^* および R^* はそれぞれ独立して、ハロゲン原子または一価の炭化水素基であり、B は- (R^* -) C ($-R^*$) - [C ここで、 R^* および R^* はそれぞれ独立して水素原子または1価の炭化水素基である]、-C ($=R^*$) - [C こで R^* は2価の炭化水素基である]、-C ($=R^*$) - [C こで R^* は2価の炭化水素基もしくはそのハロゲン化物またはハロゲン原子であり、P 、Q およびP はそれぞれ独立してP の数数である)で示される構造単位を有し、かつ前記(化4)の構造単位の 10量は(化3)および(化4)の構造単位の合計量のP つのモル%を占めるところの共重合ポリカーボネート P 1~99重量部を含む熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【0009】本発明で使用する成分(A)芳香族ポリエステルカーボネートは、(a)芳香族ジカルボン酸および/またはその誘導体、(b)芳香族ジヒドロキシ化合物および/またはその誘導体、ならびに(c)ジアリールカーボネートまたはホスゲンから得られるものである。

【0010】(a) 芳香族ジカルボン酸としては、テレ 20 フタル酸、イソフタル酸、メチルテレフタル酸、メチルイソフタル酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体、例えば低級アルキルエステル、フェニルエステル、酸ハロゲン化物などが挙げられる。これらは1種または2種以上用いてもよい。

【0011】(b) 芳香族ジヒドロキシ化合物としては、ハイドロキノン、レゾルシン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(いわゆるビスフェノールA)、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ガロパン、4,4'-ジヒドロキシフェニルスルホン、1,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタンまたはこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。これらは1種または2種以上用いてもよい。これらのうち特にビスフェノールAが好ましい。

【0012】(c) ジアリールカーボネートとしては、 ジフェニルカーボネート、ジクレジルカーボネート、ジ - β - ナフチルカーボネート、ビス (2-クロロフェニ ル) カーボネートなどが挙げられる。これらは1種また は2種以上用いてもよい。

【0013】 これらのうち特に、テレフタル酸(またはテレフタル酸ジフェニルエステル)、ビスフェノールA およびジフェニルカーボネートの組合せが、好ましく用いられる。

【0014】本発明で使用される成分(A)芳香族ポリエステルカーボネートは、前記した(a)、(b) および

(c) の三成分から、バルク重縮合、溶融重縮合、界面重縮合などの任意の方法で製造できる。

【0015】次に、本発明で使用する成分(B)共重合ポリカーボネートは、上記式(化3)および(化4)で示される構成単位を有することが必要である。まず、

(化3)で示される構成単位はジフェノール成分および カーボネート成分よりなる。ジフェノール成分を導入す るために使用できるジフェノールを次式(化5)に示す。

10 [0016]

【化5】

上記式中、 R^4 、 R^5 、B 、p および q は、先に示したのと同義である。

【0017】本発明において有効なジフェノールとして は、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1、 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2.2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(いわゆるビスフェノー ルA)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、ビス(4-ヒ ドロキシフェニル)フェニルメタン、2,2-ビス(4-ヒド ロキシ-1- メチルフェニル) プロパン、1,1-ビス(4-ヒ ドロキシ-t- ブチルフェニル) プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3- ブロモフェニル) プロパンなどのビス (ヒドロキシアリール) アルカン類;1,1-ビス(4-ヒド 30 ロキシフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロ キシフェニル) シクロヘキサンなどのビス (ヒドロキシ アリール)シクロアルカン類;4,4'-ジヒドロキシジフ ェニルエーテル、4,4'- ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルフ ェニルエーテルなどのジヒドロキシアリールエーテル 類;4,4'- ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルフィドなど のジヒドロキシジアリールスルフィド類;4,4'- ジヒド ロキシジフェニルスルホキシド、4,4'- ジヒドロキシ-3,3'-ジメチルジフェニルスルホキシドなどのジヒドロ 40 キシジアリールスルホキシド類:4,4'- ジヒドロキシジ フェニルスルホン、4.4'- ジヒドロキシ-3.3'-ジメチル ジフェニルスルホンなどのジヒドロキシジアリールスル ホン類などが挙げられるが、これらに限定されない。こ れらを1種または2種以上組合せて使用することができ る。これらのうちでは、特に2,2-ビス(4-ヒドロキシフ ェニル) プロパンが好ましい。

【0018】またカーボネート成分を導入するための前 駆物質としては、例えばジフェニルカーボネート、ジト リールカーボネート、ビス (クロロフェニル) カーボネ 50 ート、m-クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネー

ト、ビス (ジフェニル) カーボネート、ジエチルカーボ ネート、ジメチルカーボネート、ジブチルカーボネー ト、ジシクロヘキシルカーボネートなどの炭酸ジエステ ル、およびホスゲンなどのハロゲン化カルボニル化合物 等が挙げられる。これらを1種または2種以上組合せて 使用することができる。特にジフェニルカーボネートが 好ましい。

【0019】次に、上記式(化4)で示される構造単位 は、ジフェノール成分、レゾルシンおよび/または置換 レゾルシン成分ならびにカーボネート成分から成る。ジ 10 フェノール成分の導入については、上記したのと同様の ジフェノールを使用できる。またカーボネート成分とし ては、上記した炭酸ジェステルまたはホスゲンを使用で きる。レゾルシンおよび/または置換レゾルシン成分の 導入のためには、次式(化6):

[0020] 【化6】

(ここで、R° およびnは上記と同義である)で示され る化合物を1種または2種以上組合せて使用することが できる。このような化合物としては、例えばレゾルシ ン、および3-メチルレゾルシン、3-エチルレゾルシン、 3-プロビルレゾルシン、3-ブチルレゾルシン、3-t-ブチ ルレゾルシン、3-フェニルレゾルシン、3-クミルレゾル シン、2.3.4.6-テトラフルオロレゾルシン、2.3.4.6-テ トラブロモレゾルシンなどの置換レゾルシンが挙げられ 30 る。これらのうち特にレゾルシンが好ましい。

【0021】成分(A) 共重合ポリカーボネートは、 (化3)(化4)で示される上記した2種の構成単位を 次の割合で有している。すなわち、(化4)で示される 構成単位の量が、(化3)および(化4)の合計量の2 ~90モル%、好ましくは2~40モル%である。(化 4)の量が2モル%より少ないとガラス転移温度(T g) の低下が不十分であるので、流動性の改良効果がみ られない。また、90モル%より多いと従来のポリカー ボネートと同等の優れた物性、例えば機械的強度、耐熱 40 性等が得られない。

【0022】成分(A) 共重合ポリカーボネートの重量 平均分子量は、通常10,000~100,000 、好ましくは18,0 00~40,000である。 ここでいう重量平均分子量とは、ボ リカーボネート用に補正されたポリスチレンを用いて、 GPC(ゲル浸透クロマトグラフィー)によって測定さ れたものである。(また、メチレンクロリド中、25°Cで 測定した固有粘度が、0.35~0.65 dl/g であるものが好 ましい。) 成分(A) 共重合ポリカーボネートは、公知 のポリカーボネートの製造方法、例えばホスゲンを用い 50 【0029】本発明の樹脂組成物を製造するための方法

る界面重合法、溶融重合法等によって製造できる。特に 溶融重合法は毒性物質であるホスゲンや塩化メチレン等 を用いないので、環境衛生上好ましい。

【0023】溶融重合反応の際の温度、圧力等の条件は 任意であり、公知の慣用の条件を用いることができる。 具体的には、好ましくは80~250 ℃、より好ましくは 1 00~230 ℃、特に好ましくは 120~190 ℃の温度で、好 ましくは0~5時間、より好ましくは0~4時間、特に 好ましくは0~3時間、常圧下で、ジフェノールおよび 上記式(化6)で示される化合物と炭酸ジェステルとを 反応させる。次いで、反応系を減圧にしながら反応温度 を高めて、ジフェノールおよび上記式(化6)で示され る化合物と炭酸ジェステルとの反応を行い、最終的には 5 mmHq以下、より好ましくは1 mmHq以下の減圧下で 240 ~320 ℃の温度で、ジフェノールおよび上記式(化6) で示される化合物と、炭酸ジエステルとの反応を行うの が好ましい。

【0024】上記のような重縮合反応は、連続式で行っ ても良く、バッチ式で行っても良い。また、上記反応を 20 行う際に使用する反応装置は、槽型であっても、管型で あっても、塔型であっても良い。

【0025】またこの溶融重合法によれば、得られる共 重合ポリカーボネートにおける構造単位(化4)が(化 3) および(化4) の合計の90モル%を超えるような 割合で、すなわちレゾルシンおよび/または置換レゾル シンを、ジフェノール100モルに対して、90モルを 超えるような量で使用しても、他の方法、例えば界面重 合法等に比べて、色相、耐水性、耐熱性の優れた共重合 ポリカーボネートが得られる。

【0026】また、成分(A)共重合ポリカーボネート は、その末端がフェノールであっても十分な耐衝撃強度 を有するが、p-t-ブチルフェノール、イソノニルフェノ ール、イソオクチルフェノール、m-またはp-クミルフェ ノール(好ましくはp-クミルフェノール)、クロマニル 化合物、例えばクロマンのような、よりかさ高い末端基 を導入すると、より低温衝撃性が優れた共重合ポリカー ボネートを得ることができる。

【0027】上記した成分(A) および(B) の配合比 率は、(A)1~99重量部に対して(B)を99~1 重量部、好ましくは(A)10~90重量部に対して(B) を90~10重量部である。

【0028】本発明の樹脂組成物は、上記した成分のほ かにさらに、その物性を損なわない限りにおいて、その 目的に応じて樹脂の混合時、成形時に、慣用の他の添加 剤、例えば顔料、染料、補強剤(ガラス繊維、炭素繊維 等)、充填剤(カーボンブラック、シリカ、酸化チタン 等)、耐熱剤、酸化劣化防止剤、耐候剤、滑剤、離型 剤、可塑剤、難燃剤、流動性改良剤、帯電防止剤等を添 加することができる。

(5)

に特に制限はなく、通常の方法が満足に使用できる。し かしながら一般に溶融混合法が望ましい。少量の溶剤の 使用も可能であるが、一般に必要ない。装置としては特 に押出機、バンバリーミキサー、ローラー、ニーダー等 を例として挙げることができ、これらを回分的または連 続的に運転する。成分の混合順は特に限定されない。 [0030]

【実施例】次に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説 明する。なお、実施例においては各成分として以下のも のを用いた。

成分(A)

芳香族ポリエステルカーボネート: イソフタル酸残基お よびテレフタル酸残基、ビスフェノールA残基ならびに 炭酸残基を有する芳香族ポリエステルカーボネート (エ ステル成分80重量%、カーボネート成分20重量%、イソ フタレート:テレフタレート=93:7)、塩化メチレン 中、25℃で測定した固有粘度0.50 d1/a

成分(B)

RS-PC:以下のようにして製造した共重合ポリカー ボネート; ビスフェノールA (日本ジーイープラスチッ 20 クス株式会社製) 0.22キロモル、レゾルシン0.2 2キロモルおよびジフェニルカーボネート (エニィ社) 製) 0. 44キロモルを、第1の槽型撹拌機(容量25 0リットル)に仕込み、140℃で溶融した。この温度 に保持しながら、得られた混合物を、ビスフェノールA 換算で毎時0.16キロモルの速度で、第2の槽型撹拌 機(容量50リットル)に送液した。第2の槽型撹拌機 の温度は180℃に保持した。

【0031】ここに触媒として、テトラメチルアンモニ ウムヒドロキシドを毎時0.04モルおよび水酸化ナト 30 リウムを毎時0.00016モル(1×10°モル/モル - ビスフェノールA)添加し、滞留時間が30分間とな るように時間を調整し、撹拌した。

【0032】次に、この反応液を、ビスフェノールA換 算で毎時0.16キロモルの速度で、第3の槽型撹拌機* * (容量50リットル)に送液した。第3の槽型撹拌機の 温度は210℃、圧力は200 mmHgであった。滞留時間 が30分間となるように時間を調整し、フェノールを抽 出除去しながら撹拌した。

【0033】次に、この反応液を、ピスフェノールA換 算で毎時0.16キロモルの速度で、第4の槽型撹拌機 (容量50リットル) に送液した。第4の槽型撹拌機の 温度は240℃、圧力は15mmHgであった。滞留時間が 30分間となるように時間を調整し、フェノールを抽出 10 除去しながら撹拌した。反応が定常になって得られた反 応物の極限粘度[η]は0.15dl/gであった。 【0034】次に、この反応物をギアポンプで昇圧し、 ビスフェノールA換算で毎時0.16キロモルの速度 で、遠心式薄膜蒸発機に送入し、反応を進めた。薄膜蒸 発機の温度および圧力はそれぞれ、270℃および2mm Hqに制御した。反応物を、蒸発機下部よりギアポンプに て、290℃および0.2mmHgに制御された二軸横型撹 拌重合槽(L/D=3、撹拌翼回転直径 220mm、内容 積80リットル) に、ビスフェノールA換算で毎時0. 16キロモルの速度(約40kg/時間)で送り込み、滞 留時間30分間にて重合させた。このときの生成物の極 限粘度[η]は0.49d1/gであった。生成物は、 次式(化7)および(化8)をモル比50:50で有す る共重合ポリカーボネートであった。以下ではこれをR S-PCと略記する。

[0035]

【化7】

[0036] 【化8】

実施例1~3および比較例1~2

各成分を表に示す割合(重量比)で混合し、280 ℃、10 0 rpm 、80Kg/時間(押出速度)に設定した1軸押出機 (65mm)で押出し、ペレットを作成した。このペレット についてメルトインデックス(MI)を測定した。次 に、このペレットから、射出成形により試験片を成形 し、この成形品についてアイゾット衝撃強度、全光線透

を表1に示す。

【0037】なお、アイゾット衝撃強度は、ASTM D256に従い、1/8 インチ ノッチ付アイゾット衝撃 強度を測定した。全光線透過率はヘイズメーター(モデ ル1001DP、日本電色株式会社製)を用いて、50×50×3 mmの試験片について測定した。熱変形温度はASTM D648に従って、荷重18.6Kgで測定した。ま 過率および熱変形温度(HDT)を測定した。その結果 50 た、メルトインデックスはASTM D1238に従っ

*【表1】

表 1

				 比較例	
	1	2	3	1	2 .
 成分(重量部) 芳香族ポリエステル カーボネート	80	50	_	100	
RS-PC	20	50	80	-	100
 アイゾット衝撃強度					
(Kg/cm-cm)	80	80	80	80	70
全光線透過率(%)	90	90	90	90	90
HDŤ (℃)	155	140	127	165	120
M I (g/10分)	3	8	16	1	24

[0039]

て測定した。

[0038]

ーボネートおよび共重合ポリカーボネートの両方の長所 が活かされ、透明性、耐熱性、耐衝撃性および流動性が

バランス良く優れた熱可塑性樹脂組成物を提供すること 【発明の効果】本発明によれば、芳香族ポリエステルカ 20 ができる。本発明の樹脂組成物は広い用途に適するの で、工業的に有用性が高い。